

## EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05017227  
PUBLICATION DATE : 26-01-93

APPLICATION DATE : 02-07-91  
APPLICATION NUMBER : 03188191

APPLICANT : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL;

INVENTOR : NAKADA YOSHINORI;

INT.CL. : C04B 35/56 B01J 27/224 B01J 35/06 C01B 31/36 C01B 33/18

TITLE : SILICON CARBIDE/METALLIC SILICON COMPOSITE BODY AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To develop a silicon carbide composite body being excellent in heat resistance, hot impact resistance and oxidization resistance.

CONSTITUTION: This composite body is silicon carbide/metallic silicon composite body having a structure in which silicon carbide covered with metallic silicon on the surface is connected to one body with the above metallic silicon. This producing method is that a paste-like mixture consisting of silicon carbide, metallic silicon and org. solvent is formed to a specified shape and org. solvent is removed and solid state formed body is formed, and, after the above formed body is heated to a temp. hot lower than the melting point of the above metallic silicon and not higher than the melting point of silicon carbide, then it is cooled.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] Silicon carbide / metal silicon complex which has the structure which the silicon carbide with which the front face was covered with metal silicon has joined to one through this metal silicon.

[Claim 2] That this silicon carbide is microparticulate and/or complex of claim 1 which consists of detailed staple fiber-like silicon carbide.

[Claim 3] Claim 1 whose content of silicon carbide is 5 – 95 % of the weight, or 2 complex.

[Claim 4] One complex of claims 1–3 with which this silicon carbide heat-treats silicon accumulation biomass under an argon or nitrogen-gas-atmosphere mind, and is formed.

[Claim 5] The heat-resistant catalyst structure base material which consists of one silicon carbide / metal silicon complex of claims 1–4.

[Claim 6] The heat-resistant filter which consists of one silicon carbide / metal silicon complex of claims 1–4.

[Claim 7] The manufacture approach of the silicon carbide / metal silicon complex characterized by cooling after having fabricated the paste-like mixture which consists of silicon carbide, metal silicon, and an organic solvent in the predetermined configuration, removing an organic solvent from this mixture, forming a solid Plastic solid, heating this Plastic solid at the temperature below the melting point of this silicon carbide subsequently above the melting point of this metal silicon and carrying out melting of this metal silicon.

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Industrial Application] This invention relates to silicon carbide / metal silicon complex, and its manufacture approach.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] The catalyst currently generally used widely carries out distributed support of the catalytic activity component on the matter which has large surface area by the particle (ideally molecular level), and is used. The matter which has the large surface area used here is catalyst support. Although a gas and a

liquid-like reactant are contacted for a catalyst when presenting practical use with a catalyst for example, a reaction advances only on a catalyst front face. In order to contact a gas and a liquid for a catalyst densely in a reactor, what supported the catalytic activity component is used on foam with the configuration object of a monolith type with which the through tube to which many configurations were equal was prepared as a catalyst bed, and a through tube with an irregular configuration. Such monolith type matter and foam are a catalyst structure base material. This base material is physically [ chemically and ] stable also in reaction temperature, and needs to be equipped also with the mechanical strength while it contacts a catalytic activity component and a reactant efficiently. Generally, the catalyst is used as a means for acquiring high activity at low temperature. However, the need for a catalyst of operating at elevated temperatures, such as a gasoline-powered vehicle emission-gas-purification catalyst and a diesel engine vehicle emission-gas-purification catalyst, has been increasing recently. Current and the use maximum temperature of the catalyst put in practical use are 850 degrees C of the three way component catalyst used for gasoline-powered vehicle emission gas purification. This catalyst made the activated alumina support platinum, a rhodium, and palladium, carried out the coat of this to the catalyst structure support surface of the monolith type made from cordierite, and uses it for it. Sintering of an alumina produces this catalyst at the temperature of 1000 degrees C or more, and the fall of surface area takes place in connection with it. Condensation of the platinum which is a catalytic activity component takes place to it and coincidence, and catalytic activity falls rapidly. Furthermore, it is known that the cordierite which is a catalyst structure base material cannot be borne at prolonged use at 1000 degrees C although 1300 degrees C is softening temperature. Although use of an advantageous diesel engine fuel has increased economically in recent years; compared with a gasoline fuel, a C/N ratio is large, combustion temperature becomes an elevated temperature, and development of the catalyst which bears temperature higher than 850 degrees C is needed. Since it is high, as for the combustion temperature of a diesel power plant, C/H of a diesel engine fuel becomes an elevated temperature. Consequently, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in air react, and thermal NO<sub>x</sub> generates. In order to reduce thermal NO<sub>x</sub> to generate, it is possible to use the catalyst for emission gas purification. For that purpose, since O<sub>2</sub> of assistant \*\* gas will decrease if the amount of air is lessened, incomplete combustion arises, and CO and C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> (hydrocarbon) increase in exhaust gas. NO<sub>x</sub> generated using these reducibility gas is returned to N<sub>2</sub>, CO and C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> are oxidized to coincidence at CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O, and exhaust gas is purified. Such a catalyst is

called three way component catalyst, and the reaction is expressed with a degree type.

$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$   $\text{CmHn} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$   $\text{NOx} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$   $\text{NOx} + \text{CmHn} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$   
 $\text{O} + \text{N}_2$  The property excellent in the thermal shock nature other than thermal resistance is required of a catalyst. That is, temperature rises rapidly to an engine start and coincidence, and temperature falls to an engine stop and coincidence rapidly.

[0003] In order to purify the exhaust gas from a diesel power plant, when using a three way component catalyst, adjust an air content, moderate CO and CmHn are made to generate in exhaust gas, reduction removal of NOx is carried out, but in order to carry out the incomplete combustion of the high diesel engine fuel of a C/H weight ratio, the particle carbon (particulate) of non-\*\* generates. By the diesel power plant, since a particulate will occur if CO, CmHn, and NOx are reduction-ized, a particulate will adhere to a catalyst front face and the new contamination by a particulate being emitted into a fall and atmospheric air of the catalytic activity caused as a result will arise. As a policy considered now, the particulate contained in exhaust gas is caught with a filter, a filter is removed periodically, combustion removes the particulate in a filter, and it is thought that the method of equipping with and using a filter again is promising. This filter and also when exhaust gas temperature is an elevated temperature and removes a particulate by combustion further, since a particulate becomes an elevated temperature in the existing part, thermal resistance and thermal shock resistance are required also of this filter.

[0004] The combustion catalyst other than the automobile exhaust purification catalyst mentioned above as a catalyst used at an elevated temperature can be raised. A combustion catalyst is a catalyst which contacts inflammable gas molecules, such as 4 CHH<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> on a catalyst, and produces oxidation reaction, i.e., a combustion reaction. Since fire-resistant gas can also be burned completely or can carry out perfect combustion also at low temperature by using a combustion catalyst, it is used for deodorization by burning an offensive odor component completely etc. When it is made to burn at an elevated temperature (1500 degrees C or more) in recent years, NOx (thermal NOx) which O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in air react and generate is considered to be the cause of air pollution or acid rain, and various cures are taken. In order to reduce this thermal NOx, it can attain by making it burn at the temperature of 1500 degrees C or less (below 1500 degrees C, the equilibrium constant of the reaction of N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> → NOx is small, and there are few yields of NOx.). In order to collect the heat generated by combustion and to use efficiently, it is necessary to make it burn at the temperature near this below 1500 degrees C. However, the catalyst which can be used at such an

elevated temperature is not developed. It is 850 degrees C of a gasoline-powered vehicle emission-gas-purification catalyst to be most used at the elevated temperature among practical use catalysts, as mentioned above.

[0005] Since each of automobile exhaust purification catalysts described here, filters for particulate uptake, and combustion catalysts is exposed to the gas which contains oxygen at an elevated temperature, thermal resistance and oxidation resistance are required. Furthermore, since it is used for combustion and temperature changes with ignition and fire extinguishing rapidly, thermal shock resistance is also required. Cordierite is used as a catalyst structure base material. Although the softening temperature of this cordierite is 1360 degrees C, use of long duration is difficult at the temperature of about 1000 degrees C.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer an ingredient with thermal resistance, thermal shock resistance, and the property excellent in oxidation resistance, and its manufacture approach.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete this invention, as a result of inquiring wholeheartedly that said technical problem should be solved. That is, according to this invention, the silicon carbide / metal silicon complex which has the structure which the silicon carbide with which the front face was covered with metal silicon has joined to one through this metal silicon are offered. Moreover, after according to this invention having fabricated the paste-like mixture which consists of silicon carbide, metal silicon, and an organic solvent in the predetermined configuration, removing an organic solvent from this mixture, forming a solid Plastic solid, heating this Plastic solid at the temperature below the melting point of this silicon carbide subsequently above the melting point of this metal silicon and carrying out melting of this metal silicon, the manufacture approach of the silicon carbide / metal silicon complex characterized by cooling is offered. Furthermore, the heat-resistant catalyst structure and a heat-resistant filter using said complex as an ingredient are offered.

[0008] The silicon carbide used as a raw material by this invention is obtained by making the silicon inclusion and carbon like SiO<sub>2</sub> react. The carbon silicon used in this invention can be advantageously manufactured using silicon accumulation biomass. In addition, the silicon accumulation biomass said on these specifications means parts, such as vegetation (silicon accumulation vegetation) containing a silica component or its leaf, and a stem, and, specifically, chaff, such as a rice and wheat, or straw, the leaf

of bamboo grass, corn and the leaf of profit \*\*, or a stem is raised.

[0009] In order to manufacture silicon carbide from this silicon accumulation biomass, first, as silicon accumulation biomass, chaff is heat-treated in a 300–1200-degree C temperature requirement in an argon or nitrogen-gas-atmosphere mind as it is, and a chaff pyrolysis object (mixture of a silica ( $\text{SiO}_2$ ) and carbon (C)) is obtained. In this case, the pyrolysis reaction of the organic substance, such as a cellulose in chaff and a lignin, generates carbon. At this process, since the purpose prepares a chaff pyrolysis object, either an argon or nitrogen is OK as a heat-treatment ambient atmosphere. The obtained pyrolysis object is the mixture of amorphous silica and amorphous carbon. For  $\text{SiO}_2$ , in the above-mentioned temperature requirement, C is [the impurities ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ , aluminum  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc.) of generation of a chaff pyrolysis object] 0 – 10 % of the weight 40 to 75% of the weight 25 to 55% of the weight. Subsequently, similarly 1300–2000 degrees C of mixture of silicon carbide ( $\text{SiC}$ ) and carbon (C) are obtained in argon atmosphere by heat-treating preferably in a 1300–1600-degree C temperature requirement. As a reaction ambient atmosphere, nitrogen is also usable in addition to an argon. Even if many C is contained and it heats under nitrogen-gas-atmosphere mind rather than the amount of stoichiometries of the reaction ( $\text{SiO}_2 + 3 \text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ ) which  $\text{SiC}$  generates from  $\text{SiO}_2$  and C generally in a chaff pyrolysis object, silicon nitride does not generate. Although the heating processing time changes with whenever [class / of silicon accumulation biomass to be used /, and stoving temperature], the range of it is 0.1 – 12 hours. Generated  $\text{SiC}$  is beta- $\text{SiC}$  and C is amorphous carbon. In order to remove C in a product, by processing preferably 400–800 degrees C of generated mixture of  $\text{SiC}$  and C at the temperature of 500–700 degrees C in air, C is made burned down and  $\text{SiC}$  is obtained. A part of  $\text{SiC}$  oxidizes and it is set to  $\text{SiO}_2$ , so that this processing temperature is high. In order to remove this  $\text{SiO}_2$ , it processes with a hydrogen fluoride (HF) solution. However, if the processing temperature in the inside of air is low, the amounts of generation of  $\text{SiO}_2$  are very few, and can omit this HF processing.

[0010] In order to manufacture the silicon carbide / metal silicon complex of this invention (only henceforth complex), grinding mixing of silicon carbide and the metal silicon is first carried out using a crusher. Especially the dimension of the silicon carbide used as a grinding mixing raw material and metal silicon is not restrained, but although it may be massive, pulverizing beforehand is desirable [a dimension] in order to perform grinding mixing efficiently, the shape of fine particles, and. Moreover, as for silicon carbide, it is desirable to use in the form of a detailed staple fiber (whisker). As a crusher, a vibration mill, a planet mold ball mill, etc. are used, the operating rate of

silicon carbide and metal silicon — silicon carbide:5–95 % of the weight — desirable — 33 – 50 % of the weight, and metal silicon: — it is 50 – 67 % of the weight preferably five to 95% of the weight. By this grinding mixing, mean particle diameter obtains preferably 0.1–30 micrometers of powder-mixing objects of 0.1–10-micrometer silicon carbide and metal silicon.

[0011] The desirable powder-mixing object used by this invention has 0.005–0.02 micrometers of diameters in the range of 0.01 micrometers preferably with the silicon carbide particle whose particle size is about about 0.1–1 micrometer, and can be obtained by mixing 1-micrometer metal silicon fine particles preferably the mean particle diameter of 0.5–2 micrometers with the silicon carbide floc which consists of a silicon carbide whisker whose die length is 2–3 micrometers. Mixing in this case is good for floc to be made not to be destroyed completely, for this reason — being alike — what is necessary is to make small the engine speed of the ball mill used as a mixer, or just to make the quality of the material of a ball mill into the thing of the flexibility of nylon etc. Thus, the powder-mixing object obtained is the thing of the structure with which the metal silicon particle adhered to the silicon carbide floc front face, and gives the complex of high quality the top where it is easy to make it a paste-like object. Moreover, the powder-mixing object which consists of 50 – 95 % of the weight of silicon carbide and 5 – 50 % of the weight of metal silicon can be easily obtained by such mixing. in addition, said silicon carbide floc carried out — chaff — as it is — or the chaff powder whose particle size is about 50–100 micrometers is used as a raw material, and it is the above [ this ] and can obtain by making and processing.

[0012] In this invention next, the powder-mixing object which is the above, and was made and obtained is distributed in an organic solvent, and it considers as the paste-like object in which suitable viscosity is shown. As an organic solvent, use of an organic solvent 100 degrees C or less has the desirable boiling points, such as the thing of easy-volatility, for example, ethanol, a methanol, and an acetone. Thus, after the formed paste-like object fabricates this in a predetermined configuration, it removes an organic solvent from a paste-like object, and uses it as a solid Plastic solid. The configuration of a Plastic solid can be arbitrary and can have the shape of a pellet type, a globular shape, tubed, tabular, and a honeycomb etc. The means of common use, such as heating and a vacuum, can perform removal of the organic solvent from a paste-like object.

[0013] Next, under the argon atmosphere which does not contain oxygen for this, above the melting point (1414 degrees C) of metal silicon, preferably, the Plastic solid which consists of silicon carbide which is the above, and was made and obtained, and

metal silicon obtains silicon carbide / metal silicon complex by cooling at the temperature of 1414–1500 degrees C for 0.1 to 5 hours, after processing for 0.1 to 2 hours, the temperature below the melting point of silicon carbide, and. Porous complex can be manufactured by being comparatively short in the time amount near the melting point of metal silicon, for example, processing temperature as much as possible, at this process, for less than 0.5 hours. When the powder-mixing object with which the fine metal silicon particle adhered to the silicon carbide floc front face especially is used as a raw material, complex with the large continuation hole of an aperture can be manufactured. By the approach of this invention, the SiC-Si complex of the configuration of a porous body with a pellet, a honeycomb, and a continuation hole can be manufactured. Since the manufactured SiC-Si complex has the structure with which the SiC particle joined [ the congelation of metal silicon melt ] the SiC particle front face to one through the metal silicon with the wrap (it surrounds), silicon carbide is intercepted from the ambient atmosphere containing oxygen, and is prevented from oxidation. When metal silicon heat-treats in air the metal silicon lump which has the outstanding oxidation resistance and has the cubical configuration where one side is 5mm at 1200 degrees C and 1300 degrees C for 1 hour, the weight change is 0.08 % of the weight and 1 % of the weight, and the weight change is the same value as a 30-hour line about processing. On the other hand, oxidation of all the metal silicon produces the increase of 114% of the weight of weight. Therefore, it turns out that oxidation reaction has arisen from this only in the thin surface layer of metal silicon. In the case of the complex of this invention, at the temperature more than the melting point of metal silicon, metal silicon will be fused, SiC will contact air and oxidation of SiC advances. Therefore, the upper limit temperature which can prevent the oxide of SiC-Si complex is below the melting point of metal silicon.

[0014]

[Effect of the Invention] According to this invention, stable SiC-Si complex can be easily manufactured under the oxidizing atmosphere to 1414 degrees C. The SiC-Si complex of this invention is excellent in thermal resistance and oxidation resistance, and moreover, since it excels also in thermal shock nature, it can be used for an elevated-temperature combustion catalyst structure base material, the emission-gas-purification catalyst structure base material for diesel power plants, the filter for particulate uptake discharged from a diesel power plant.

[0015]

[Example] Next, an example explains this invention to a detail further.

The quartz tube with a bore of 60mm was filled up with 20g of example 1 chaff, and the

chaff pyrolysis object was obtained by processing on argon 300 ml/min and 500-degree C conditions for 1 hour. SiO<sub>2</sub> in a pyrolysis object was [ impurities of C, such as K<sub>2</sub>O, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and CaO, ] 3.8 % of the weight 57.7% of the weight 38.5% of the weight. It was filled up with 10g of this pyrolysis object into the coil made from a mullite, and this was installed in the electric furnace of a SHIRIKO knitting heating element. It passed within the reaction by argon 100 ml/min, and it processed for 3 hours and 1500 degrees C of mixture of SiC and C were obtained. This mixture was processed under air 100 ml/min for 700 degrees C and 1 hour, and C was made burned down. Next, the product was processed in HF solution and SiO<sub>2</sub> in a product was removed. The surface area of the chaff SiC fine particles obtained by the above-mentioned actuation is 60m<sup>2</sup>/g, and 8.7% of the weight of oxygen was contained. The aggregated particle 0.01 micrometers and the SiC whisker with a die length of 2-3 micrometers which curled condense [ a 0.1-1-micrometer SiC particle and a diameter ] the configuration of SiC fine particles, and it is [ aggregated particle ] the particle size of 50-100 micrometers was formed. Moreover, the commercial beta-SiC particle was used. Commercial SiC fine particles were the particles of the mean particle diameter of 0.3 micrometers, and 4 micrometers of maximum grain sizes in surface area of 7m<sup>2</sup>/g. As metal silicon fine particles, the thing of the mean particle diameter of 10 micrometers and 98 % of the weight of purity was used. next, SiC fine particles and metal silicon fine particles — a SiC/Si weight ratio — 1.0 and 0. — it weighed precisely so that it might be set to 67 and 0.5, and grinding mixing was carried out for 15 minutes with the planet mold ball mill. A suitable quantity of the methanol was added after mixing, and the SiC-Si mixing fine-particles paste was prepared. This paste was put into the glass tube with a bore of 5mm, and was extruded, and the SiC-Si mixing fine-particles pellet with a diameter [ of 5mm ] and a height of 5mm was prepared. Next, 1500 degrees C of this pellet were processed in the argon air current for 1 hour, and the SiC-Si complex pellet was prepared. Moreover, the SiC-Si mixing fine-particles pellet with a diameter [ of 30mm ] and a height of 20mm was prepared for the paste of the SiC/Si weight ratio 0.5 using the glass tube with a bore of 30mm. Before the methanol in this pellet volatilized, 21 through tubes were opened in the height direction of a pellet with the metal rod with a diameter of 2mm, and it heat-treated like the case of SiC-Si complex pellet manufacture, and SiC-Si complex honeycomb-I was manufactured. Furthermore, a paste is slushed into the mold which consists of a glass tube with a diameter of 30mm with which the glass rod of ten 3mm diameters is installed perpendicularly, a SiC-Si mixing fine-particles pellet is prepared, and it heat-treats like the case of SiC-Si complex pellet manufacture, and is a SiC-Si

complex honeycomb. - II was manufactured. The SiC-Si complex pellet, honeycomb which were manufactured by the above all directions method - I and honeycomb - II was processed at 1200 degrees C and 1300 degrees C among the air air current for 1 to 30 hours, and weight change of a sample was pursued. The result was shown in Table 1 and 2.

[0016]

[Table 1]

ペレット、ハニカムの SiC/Si重量比	反応時間 (hr)						
	1	2	3	5	10	15	20
ペレット, SiC/Si=1.0	1.9	2.1	2.2	2.5	3.1	3.3	3.3
ペレット, SiC/Si=0.67	0.6	0.6	0.7	0.8	0.9	0.9	0.9
ペレット, SiC/Si=0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ハニカム-I, SiC/Si=0.5	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ハニカム-II, SiC/Si=0.5	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
ペレット, 市販SiC/Si=0.67	3.6	4.3	4.9	5.7	6.8	6.9	6.9
市販SiC/Si=0.5	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.1	1.1
粗粒SiC粉体	39.0	—	47.0	48.0	—	—	—

[0017] Weight change of the chaff SiC fine particles for the SiC-Si complex pellet processed in 1200-degree-C air air current, a honeycomb, and a comparison is shown in Table 1. The increment in weight by oxidation of Chaff SiC is 39 % of the weight in processing of 1 hour. Therefore, Table 1 shows that oxidation reaction of SiC and Si is controlled remarkably in chaff SiC-Si complex. Oxidation reaction depressor effect is so large that a SiC/Si ratio is small, and, as for oxidation reaction, honeycomb-like SiC-Si complex is also controlled. With the SiC-Si complex manufactured from commercial SiC fine particles, although the increment in weight by oxidation reaction is large rather than chaff SiC-Si complex, by processing of 10 – 15 hours or more, the increment in weight shows constant value and oxidation reaction is controlled. The pellet in an air air current and after processing at 1300 degrees C, and weight change of a honeycomb were shown in Table 2. Although oxidation of SiC-Si complex is advancing rather than the case of 1200 degrees C shown in Table 1, oxidation reaction is controlled with the commercial SiC-Si complex pellet of the SiC-Si complex pellet of SiC / Si weight ratio 0.67 less or equals, the SiC-Si complex honeycomb of the weight ratio 0.5, and the weight ratio 0.5.

[0018]

[Table 2]

ペレット、ハニカムのSiC/Si重量比	反応時間 (hr)								
	1	2	3	5	10	15	20	25	30
ペレット, SiC/Si=1.0	4.0	4.3	4.6	5.1	6.1	6.4	7.2	7.8	8.5
ペレット, SiC/Si=0.67	1.2	1.3	1.4	1.5	1.7	1.9	2.0	2.1	2.0
ペレット, SiC/Si=0.5	0.4	0.5	0.5	0.6	0.8	0.9	0.9	1.0	0.9
ハニカム-I, SiC/Si=0.5	0.5	0.7	0.7	0.7	0.9	1.0	1.1	1.1	1.1
ハニカム-II, SiC/Si=0.5	0.4	0.7	0.7	0.8	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0
ペレット, 市販SiC/Si =0.67	5.5	6.7	7.7	9.3	12.0	12.4	14.1	15.2	16.1
ペレット, 市販SiC/Si =0.5	1.4	1.8	2.0	2.2	2.6	2.8	2.9	2.9	2.9

[0019] Floc with the particle size of 76 micrometers or more was sifted out, and it isolated preparatively from the chaff manufactured in the example 2 example 1. The planet mold ball mill ground metal silicon fine particles for 15 minutes, and particle size was arranged with 1 micrometer or less. Next, metal silicon fine particles were weighed precisely for SiC fine particles 25% of the weight 75% of the weight, it mixed by 30 rotations / min with the ball mill filled up with the ball made of nylon for 24 hours, and the mixed fine particles in which the fine metal silicon particle has adhered to the surroundings of the SiC floc of a large particle size were manufactured. The methanol was added to these mixed fine particles, and it was made the shape of a paste. This paste was put into the mold with a diameter of 30mm, and it was made the pellet with a diameter [ of 30mm ], and a height of 20mm. This was processed in 1420 degrees C and a 3-hour argon, and the SiC-Si complex pellet was manufactured. Subsequently by emery paper 200,400 and No. 600, the SiC-Si complex pellet was processed with alumina abrasives with a particle size of 1 micrometer, and the pellet cross-section sample was prepared. It was checked that the complex with which a continuation hole

is observed from optical microscope observation of a pellet cross section, and the metal silicon congelation encloses the surroundings of a SiC particle is generating. The path of a continuation hole can be used also as a filter by about an average of 15 micrometers. Weight change of the pellet when processing this SiC-Si complex pellet under 1200 and a 1300-degree C air ambient atmosphere was shown in Table 3.

[0020]

[Table 3]

処理温度 (°C)	反応時間 (hr)								
	1	2	3	5	10	15	20	25	30
1200	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
1300	0.6	0.8	1.1	1.2	1.5	1.4	1.5	1.5	1.5

[0021] It is clear that a metal silicon particle can control oxidation reaction at 1200 and 1300 degrees C with the SiC-Si complex prepared from the particle made to adhere to the surroundings of a SiC particle.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-17227

(43)公開日 平成5年(1993)1月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 04 B 35/56	1 0 1 S	7310-4G		
B 01 J 27/224		M 6750-4G		
	35/06	J 8516-4G		
C 01 B 31/36		A 7003-4G		
	33/18	B 6971-4G		

審査請求 有 請求項の数7(全7頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平3-188191	(71)出願人 000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22)出願日	平成3年(1991)7月2日	(72)発明者 奥谷 猛 北海道札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番 1号 工業技術院北海道工業開発試験所内
		(72)発明者 中田 善徳 北海道札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番 1号 工業技術院北海道工業開発試験所内
		(74)復代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54)【発明の名称】 炭化珪素／金属珪素複合体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 耐熱性、耐熱衝撃性及び耐酸化性にすぐれた炭化珪素複合体及びその製造方法の開発。

【構成】 表面が金属珪素で覆われた炭化珪素が該金属珪素を介して一体に接合している構造を有する炭化珪素／金属珪素複合体。炭化珪素と金属珪素と有機溶媒からなるペースト状混合物を所定形状に成形し、該混合物から有機溶媒を除去して固形状の成形体を形成し、次いでこの成形体を該金属珪素の融点以上で該炭化珪素の融点以下の温度で加熱して該金属珪素を溶融させた後、冷却することを特徴とする炭化珪素／金属珪素複合体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面が金属珪素で被覆された炭化珪素が該金属珪素を介して一体に接合している構造を有する炭化珪素/金属珪素複合体。

【請求項2】 該炭化珪素が、微粒状及び/又は微細短纖維状の炭化珪素からなる請求項1の複合体。

【請求項3】 炭化珪素の含有率が5~95重量%である請求項1又は2の複合体。

【請求項4】 該炭化珪素が、珪素集積バイオマスをアルゴン又は空素等圧気下で加熱処理して形成されたものである請求項1~3のいずれかの複合体。

【請求項5】 請求項1~4のいずれかの炭化珪素/金属珪素複合体からなる耐熱性触媒構造支持体。

【請求項6】 請求項1~4のいずれかの炭化珪素/金属珪素複合体からなる耐熱性フィルター。

【請求項7】 炭化珪素と金属珪素と有機溶媒からなるペースト状混合物を所定形状に成形し、該混合物から有機溶媒を除去して固形状の成形体を形成し、次いでこの成形体を該金属珪素の融点以上で該炭化珪素の融点以下の温度で加熱して該金属珪素を溶融させた後、冷却することを特徴とする炭化珪素/金属珪素複合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

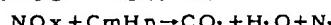
## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、炭化珪素/金属珪素複合体及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及びその問題点】 一般に広く使用されている触媒は、触媒活性成分を微粒子（理想的には分子レベル）で大表面積を有する物質上に分散担持させて使用されている。ここで用いられている大表面積を有する物質が触媒担体である。触媒を実用に供する場合、例えば、触媒に気体や液体状の反応物を接触させるが、触媒表面のみで反応が進行する。気体や液体を反応器内で触媒と密に接触するために、触媒床として、多くの形状のそろった貫通孔が設けられたモノリス型の形状物や、形状の不規則な貫通孔のある発泡体上に触媒活性成分を担持したものが使用される。このようなモノリス型物質や発泡体が触媒構造支持体である。この支持体は、触媒活性成分と反応物を効率よく接触させるとともに、反応温度においても化学的、物理的に安定であり、機械的強度も備わっている必要がある。一般に、触媒は低温で高活性を得るために手段として利用されている。しかし、最近、ガソリン車排ガス浄化触媒、ジーゼル車排ガス浄化触媒など高温で動作する触媒の必要性が増してきている。現在、実用化されている触媒の使用最高温度は、ガソリン車排ガス浄化に利用されている三元触媒の850°Cである。この触媒は白金、ロジウム、パラジウムを活性アルミナに担持させ、これをコーディエライト型のモノリス型の触媒構造支持体表面にコートし、利用してい

る。この触媒は1000°C以上の温度でアルミナの焼結が生じ、それに伴い表面積の低下が起る。それと同時に触媒活性成分である白金などの凝集が起こり、触媒活性が急激に低下する。さらに、触媒構造支持体であるコーディエライトは、1300°Cが軟化点であるが、1000°Cでの長時間の使用には耐えられないことが知られている。近年、経済的に有利なジーゼル燃料の使用が多くなっているが、ガソリン燃料と比べC/N比が大きく、燃焼温度が高溫になり、850°Cより高い温度に耐える触媒の開発が必要とされる。ジーゼルエンジンの燃焼温度は、ジーゼル燃料のC/Hが高いため高溫となる。その結果、空気中のN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>が反応してサーマルNO<sub>x</sub>が生成する。生成するサーマルNO<sub>x</sub>を低減するためには、排ガス浄化用触媒を利用することが考えられる。そのためには、空気の量を少なくすると助燃ガスのO<sub>2</sub>が少なくなるため不完全燃焼が生じ、排ガス中にCOやCmHn（ハイドロカーボン）が多くなる。これらの還元性ガスを用いて生成したNO<sub>x</sub>をN<sub>2</sub>へ還元し、同時にCOやCmHnをCO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oに酸化し、排ガスを浄化する。このような触媒は三元触媒といわれ、その反応は次式で表わされる。



触媒には耐熱性の他に熱衝撃性に優れた特性が要求される。即ち、エンジンスタートと同時に温度は急激に上昇し、エンジンストップと同時に温度は低下する。

【0003】 ジーゼルエンジンからの排ガスの浄化を行なうために三元触媒を使用する場合、空気量を調節し、排ガス中に適度のCO、CmHnを生成させ、NO<sub>x</sub>を還元除去するが、C/H比の高いジーゼル燃料を不完全燃焼させるために未燃の微粒炭素（パティキュレート）が生成する。ジーゼルエンジンでは、CO、CmHn、NO<sub>x</sub>を低減化するとパティキュレートが発生するため、触媒表面にパティキュレートが付着し、その結果引き起こされる触媒活性の低下と大気中にパティキュレートが放出されることによる新たな汚染が生じることになる。現在考えられている方策として、排ガス中に含まれるパティキュレートをフィルターで捕捉し、定期的にフィルターを取り外し、フィルター中のパティキュレートを燃焼により除去し、再度フィルターを接着し利用する方法が有望と考えられている。このフィルターも排ガス温度が高溫で、さらに、パティキュレートを燃焼により除去する時もパティキュレートが存在する箇所では高溫になるため、このフィルターにも耐熱性、耐熱衝撃性が要求される。

【0004】 高温で使用される触媒として上述した自動車排ガス浄化触媒の他に燃焼触媒をあげることができ

3

る。燃焼触媒とは、触媒上で  $\text{CII}_x$  や  $\text{II}_x$  などの可燃性のガス分子と  $\text{O}_2$  を接触させ、酸化反応、即ち、燃焼反応を生じさせる触媒である。燃焼触媒を用いることにより、難燃性ガスをも完全に燃焼させたり、低温でも完全燃焼させることができるために、悪臭成分を完全燃焼することによる脱臭などに利用されている。近年、高温(1500°C以上)で燃焼させた場合、空気中の  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  が反応し生成する  $\text{NO}_x$  (サーマル  $\text{NO}_x$ ) が、大気汚染や酸性雨の一因と考えられ、種々の対策が講じられている。このサーマル  $\text{NO}_x$  を低減するためには燃焼を 1500°C以下の温度で行わせることにより達成できる(1500°C以下では  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_x$  の反応の平衡定数が小さく、 $\text{NO}_x$  の発生量は少ない。)。燃焼により発生する熱を回収し、効率よく利用するためには、1500°C以下でこれに近い温度で燃焼させる必要がある。しかしながら、このような高温で使用できる触媒は開発されていない。前述したように実用触媒のうち最も高温で使用されているのはガソリン車排ガス浄化触媒の 850°Cである。

[0005] ここで述べてきた自動車排ガス浄化触媒、パーティキュレート捕集用フィルター、燃焼触媒は、いずれも高温で酸素を含むガスにさらされるため、耐熱性、耐酸化性が要求される。さらに、燃焼に使用されるため着火、消火により温度が急激に変化するため、耐熱衝撃性も必要である。触媒構造支持体としてコーディエライトが利用されている。このコーディエライトの軟化点は 1360°Cであるが、1000°C程度の温度で長時間の使用は難しい。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は耐熱性、耐熱衝撃性、耐酸化性に優れた特性を持つ材料及びその製造方法を提供することにある。

#### [0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく観察検討を行った結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、表面が金属珪素で覆われた炭化珪素が該金属珪素を介して一体に接合している構造を有する炭化珪素/金属珪素複合体が提供される。また、本発明によれば、炭化珪素と金属珪素と有機溶媒からなるペースト状混合物を所定形状に形成し、該混合物から有機溶媒を除去して固形状の成形体を形成し、次いでこの成形体を該金属珪素の融点以上で該炭化珪素の融点以下の温度で加熱して該金属珪素を溶融させた後、冷却することを特徴とする炭化珪素/金属珪素複合体の製造方法が提供される。さらに、前記複合体を材料として用いた耐熱性の触媒構造体及びフィルターが提供される。

[0008] 本発明で原料として用いる炭化珪素は、 $\text{SiO}_2$  の如き珪素含有物と炭素を反応させることによって得られる。本発明において用いる炭素珪素は、珪素集

10

積バイオマスを用いて有利に製造することができる。なお、木明細番で言う珪素集積バイオマスとは、シリカ成分を含有する植物(珪素集積植物)またはその葉、茎などの部分を意味し、具体的には、桟、麦などの穀粒または茎、葉、トウモロコシやとうさの葉あるいは茎などがあげられる。

20

[0009] この珪素集積バイオマスから炭化珪素を製造するには、先ず、珪素集積バイオマスとして、例えば、粉砕をそのままアルゴンまたは空素ガス雰囲気中で 300~1200°Cの温度範囲で加熱処理し、粉砕熱分解物(シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) と炭素 (C) の混合物)を得る。この場合、炭素は粉砕中のセルロースやリグニンなどの有機物の熱分解反応により生成する。この工程では、粉砕熱分解物を調製するのが目的であるが、加熱処理雰囲気はアルゴンまたは空素のどちらでも良い。得られた熱分解物は非晶質シリカと非晶質炭素の混合物である。粉砕熱分解物の生成は、上記温度範囲では、 $\text{SiO}_2$  が 2.5~5.5 重量%、C が 4.0~7.5 重量%、不純物 ( $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  など) が 0~1.0 重量%である。次いで、同じくアルゴン雰囲気中で 1300~2000°C、好ましくは 1300~1600°C の温度範囲で加熱処理することにより炭化珪素 ( $\text{SiC}$ ) と炭素 (C) の混合物が得られる。反応雰囲気として、アルゴン以外に空素も使用可能である。粉砕熱分解物中には一般的には  $\text{SiO}_2$  と C から  $\text{SiC}$  が生成する反応 ( $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ ) の化学量論量よりも C は多く含まれ、空素雰囲気下で加熱しても空化ケイ素は生成しない。加熱処理時間は、使用する珪素集積バイオマスの種類、加熱温度によって異なるが、0.1~1.2 時間の範囲である。生成した  $\text{SiC}$  は  $\beta-\text{SiC}$  であり、C は非晶質炭素である。生成物中の C を取り除くために、生成した  $\text{SiC}$  と C の混合物を空気中において 400~800°C、好ましくは、500~700°C の温度で処理することにより、C を焼失させ、 $\text{SiC}$  を得る。この処理温度が高いほど、 $\text{SiC}$  の一部は酸化され、 $\text{SiO}_2$  になる。この  $\text{SiO}_2$  を取り除くためにフッ化水素 (HF) 液液で処理する。しかし、空気中の処理温度が低いと、 $\text{SiO}_2$  の生成量はごくわずかで、この HF 処理を省略することができる。

30

[0010] 本発明の炭化珪素/金属珪素複合体(以下、単に複合体とも言う)を製造するには、先ず、炭化珪素と金属珪素を粉碎器を用いて粉碎混合する。粉碎混合原料として用いる炭化珪素及び金属珪素の寸法は特に制約されず、粉体状や塊状であってもよいが、粉碎混合を効率よく行うためには、あらかじめ微粉碎しておぐのが好ましい。また、炭化珪素は微細短纖維(ウイスカ)の形で用いるのが好ましい。粉碎器としては、振動ミル、遊星型ポールミル等が用いられる。炭化珪素と金属珪素の使用割合は、炭化珪素: 5~9.5 重量%、好ましくは 3.3~5.0 重量%、金属珪素: 5~9.5 重量%、

5

好ましくは50～67重量%である。この粉碎混合によって、平均粒径が0.1～3.0μm、好ましくは0.1～1.0μmの炭化珪素と金属珪素の粉体混合物を得る。

【0011】本発明で用いる好ましい粉体混合物は、粒径が約0.1～1μm程度の炭化珪素微粒子と、直径が0.005～0.02μm、好ましくは0.01μmの範囲にあり、長さが2～3μmの炭化珪素ウイスカーカーからなる炭化珪素凝集体と、平均粒径0.5～2μm、好ましくは1μmの金属珪素粉体を混合することによって得ることができる。この場合の混合は、凝集体が完全に破壊されないようにする方がよい。このためには、混合機として使用するボールミルの回転数を小さくしたり、ボールミルの材質をナイロン等の柔軟性のものにすればよい。このようにして得られる粉体混合物は、炭化珪素凝集体表面に金属珪素粒子が付着した構造のものであり、ペースト状物にすることが容易である上、高品質の複合体を与える。また、このような混合により、炭化珪素50～95重量%と金属珪素5～50重量%からなる粉体混合物を容易に得ることができる。なお、前記した炭化珪素凝集体は、粉殻をそのまま、あるいは粒径が50～1.00μm程度の粗粒粉末を原料とし、これを前記のようにして処理することにより得ることができる。

【0012】本発明では、次に、前記のようにして得た粉体混合物を有機溶媒中に分散させ、適当な粘度を示すペースト状物とする。有機溶媒としては、易揮発性のものの、例えば、エタノール、メタノール、アセトン等の沸点が100℃以下の有機溶媒の使用が好ましい。このようにして形成したペースト状物は、これを所定形状に成形した後、ペースト状物から有機溶媒を除去して、固形状の成形体とする。成形体の形状は任意であり、ペレット状、球状、筒状、板状、ハニカム状等ができる。ペースト状物からの有機溶媒の除去は、加熱や真空等の慣用の手段により行うことができる。

【0013】次に、前記のようにして得られた炭化珪素と金属珪素からなる成形体は、これを酸素を含まないアルゴン雰囲気下で金属珪素の融点(1414℃)以上で炭化珪素の融点以下の温度、好ましくは、1414～1500℃の温度で0.1～5時間、好ましくは、0.1～2時間処理した後、冷却することにより炭化珪素/金属珪素複合体を得る。この工程で、温度をできるだけ金属珪素の融点近く、かつ、時間を比較的短く、例えば0.5時間未満処理することにより多孔質状の複合体を製造することができる。特に、細かい金属珪素粒子が炭化珪素凝集粒子表面に付着した粉体混合物を原料として用いた場合には、孔径の大きい遮蔽孔を持つ複合体が製造できる。本発明の方法により、ペレット、ハニカム、連続孔を持った多孔体の形状のSiC-Si複合体を製造することができる。製造されたSiC-Si複合体は、SiC粒子表面を金属珪素融体の凝固物が覆う(取扱む)とともに、その金属珪素を介してSiC粒子が一

6

体に接合した構造を有するため、炭化珪素は酸素を含む雰囲気から遮断され、酸化から防止される。金属珪素はすぐれた耐酸化性を有し、一方が5mmの立方体の形状を持つ金属珪素塊を空気中で1200℃及び1300℃で1時間熱処理すると、その重量変化は、0.08重量%及び1重量%であり、処理を30時間行ってもその重量変化は同じ値である。一方、金属珪素の全てが酸化されると114重量%の重量増を生じる。従って、このことから、金属珪素の薄い表面層でのみ酸化反応が生じていることがわかる。本発明の複合体の場合、金属珪素の融点以上の温度では、金属珪素は溶融し、SiCは空気と接触することになりSiCの酸化は進行する。従って、SiC-Si複合体の酸化物を防止できる上限温度は金属珪素の融点以下である。

【0014】

【発明の効果】本発明によれば、1414℃までの酸化雰囲気下で安定なSiC-Si複合体を容易に製造することができる。本発明のSiC-Si複合体は、耐熱性及び耐酸化性に優れ、しかも、熱衝撃性にもすぐれていることから、高温燃焼触媒構造支持体、ジーゼルエンジン用排ガス浄化触媒構造支持体、ジーゼルエンジンから排出されるパーティキュレート捕集用フィルターなどに利用することができる。

【0015】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

粗粒20gを内径6.0mmの石英管に充填し、アルゴン300ml/min、500℃の条件で1時間処理することにより粗粒熱分解物を得た。熱分解物中のSiO<sub>2</sub>は38.5重量%、Cは57.7重量%、K<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaOなどの不純物は3.8重量%であった。この熱分解物10gをムライト製反応管中に充填し、これをシリコニット発熱体の電気炉に設置した。反応管内をアルゴン100ml/minで流し、1500℃、3時間処理し、SiCとCの混合物を得た。この混合物を700℃、1時間、空気100ml/minのもとで処理し、Cを焼失させた。次に、生成物をHF溶液中で処理し、生成物中のSiO<sub>2</sub>を取り除いた。上記の操作により得られた粗粒SiC粉体の表面積は6.0m<sup>2</sup>/gで、8.7重量%の酸素が含まれていた。SiC粉体の形状は、0.1～1μmのSiC粒子と直径が0.01μm、長さ2～3μmのカールしたSiCウイスカーカーが凝集し、粒径50～100μmの二次粒子を形成していた。また市販のβ-SiC粒子を用いた。市販SiC粉体は、表面積7m<sup>2</sup>/gで平均粒径0.3μm、最大粒径4μmの粒子であった。金属珪素粉体としては、平均粒径10μm、純度98重量%のものを使用した。次に、SiC粉体及び金属珪素粉体をSiC/Si重量比が1.0、0.67、0.5になるように精粹し、遊星

7  
型ポールミルで15分間粉碎混合した。混合後、適量のメタノールを添加し、SIC-Si混合粉体ペーストを調製した。このペーストを内径5mmのガラス管に入れ、押し出し、直径5mm、高さ5mmのSIC-Si混合粉体ペレットを調製した。次に、このペレットをアルゴン気流中で1500°C 1時間処理し、SIC-Si複合体ペレットを調製した。また、SIC/Si重量比0.5のペーストを内径30mmのガラス管を用いて、直径30mm、高さ20mmのSIC-Si混合粉体ペレットを調製した。このペレット中のメタノールが揮発する前に直径2mmの金属棒でペレットの高さ方向に貫通孔を21個あけ、SIC-Si複合体ペレット製造の場合と同様に熱処理し、SIC-Si複合体ハニカム-\*

10  
\* I を製造した。さらに、垂直に10本の直径3mmのガラス棒が設置してある直径30mmのガラス管からなる型にペーストを流し込み、SIC-Si混合粉体ペレットを調製し、SIC-Si複合体ペレット製造の場合と同様に熱処理し、SIC-Si複合体ハニカム-IIを製造した。以上の各方法により製造したSIC-Si複合体ペレット、ハニカム-I、及びハニカム-IIを空気流中、1200°C及び1300°Cで1~30時間処理し、試料の重量変化を追跡した。その結果を表1及び表2に示した。

【0016】

【表1】

ペレット、ハニカムの SIC/Si重量比	反応時間 (hr)						
	1	2	3	5	10	15	20
ペレット、SIC/Si=1.0	1.9	2.1	2.2	2.5	3.1	3.3	3.3
ペレット、SIC/Si=0.67	0.6	0.6	0.7	0.8	0.9	0.9	0.9
ペレット、SIC/Si=0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ハニカム-I、SIC/Si=0.5	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ハニカム-II、SIC/Si=0.5	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
ペレット、市販SIC/Si=0.67	3.6	4.3	4.9	5.7	6.8	6.9	6.9
市販SIC/Si=0.5	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.1	1.1
粗粒SIC粉体	39.0	-	47.0	48.0	-	-	-

【0017】表1には、1200°C空気流中で処理したSIC-Si複合体ペレット、ハニカム及び比較のための粗粒SIC粉体の重量変化が示されている。粗粒SICの酸化による重量増加は1時間の処理で39重量%である。従って、表1より粗粒SIC-Si複合体ではSICとSiの酸化反応が著しく抑制されていることがわかる。SIC/Si比が小さいほど、酸化反応抑制効果は大きく、ハニカム状のSIC-Si複合体も酸化反応は抑制されている。市販のSIC粉体から製造されたSIC-Si複合体では、粗粒SIC-Si複合体よりも酸化反応による重量増加は大きくなっているが、10

30  
~15時間以上の処理では重量増加は一定値を示し、酸化反応は抑制されている。表2には、空気流中、1300°Cで処理した後のペレット、ハニカムの重量変化を示した。表1に示した1200°Cの場合よりはSIC-Si複合体の酸化は進行しているが、SIC/Si重量比0.67以下のSIC-Si複合体ペレット、重量比0.5のSIC-Si複合体ハニカム、重量比0.5の市販SIC-Si複合体ペレットでは、酸化反応は抑制されている。

【0018】

【表2】

ペレット、ハニカムのSIC/Si重量比	反応時間 (hr)								
	1	2	3	5	10	15	20	25	30
ペレット、 SIC/Si=1.0	4.0	4.3	4.6	5.1	6.1	6.4	7.2	7.8	8.5
ペレット、 SIC/Si=0.67	1.2	1.3	1.4	1.5	1.7	1.9	2.0	2.1	2.0
ペレット、 SIC/Si=0.5	0.4	0.5	0.5	0.6	0.8	0.9	0.9	1.0	0.9
ハニカム-I, SIC/Si=0.5	0.5	0.7	0.7	0.7	0.9	1.0	1.1	1.1	1.1
ハニカム-II, SIC/Si=0.5	0.4	0.7	0.7	0.8	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0
ペレット、 市販SIC/Si =0.67	5.5	6.7	7.7	9.3	12.0	12.4	14.1	15.2	16.1
ペレット、 市販SIC/Si =0.5	1.4	1.8	2.0	2.2	2.6	2.8	2.9	2.9	2.9

## 【0019】実施例2

実施例1で製造した粉殻から76μm以上の粒径を持つ凝集粒子をふるいわけ、分取した。金属珪素粉体を遊星型ボールミルで15分間粉碎し、粒径を1μm以下に揃えた。次に、SIC粉体を75重量%、金属珪素粉体を25重量%精粹し、ナイロン製ボールを充填したボールミルで30回転/minで24時間混合し、大きい粒径のSIC凝集粒子の回りに細かい金属珪素粒子が付着している混合粉体を製造した。この混合粉体にメタノールを添加し、ペースト状にした。このペーストを直径30mmの型に入れ、直径30mm、高さ20mmのペレットにした。これを1420℃、3時間アルゴン中で処理し、SIC-Si複合体ペレットを製造した。SIC-\*

\* S I複合体ペレットをエメリー研磨紙200、400及び600番で、次いで粒径1μmのアルミナ研磨材で処理して、ペレット断面試料を調製した。ペレット断面の光学顕微鏡観察より連続孔が観察され、また、SIC粒子の回りを金属珪素凝固物が取り囲んでいる複合体が生成していることが確認された。連続孔の径は平均15μm程度でフィルターとしても使用できる。このSIC-SI複合体ペレットを1200及び1300℃の空気雰囲気下で処理したときのペレットの重量変化を表3に示した。

## 【0020】

【表3】

処理温度 (℃)	反応時間 (hr)								
	1	2	3	5	10	15	20	25	30
1200	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
1300	0.6	0.8	1.1	1.2	1.5	1.4	1.5	1.5	1.5

## 【0021】金属珪素粒子がSIC粒子の回りに付着させた粒子から調製したSIC-Si複合体では、酸化反

応を1200及び1300℃で抑制できることは明らかである。

(7)

特開平5-17227

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

C 04 B 35/56

識別記号

序内整理番号

F 1

101 L 7310-4G

技術表示箇所